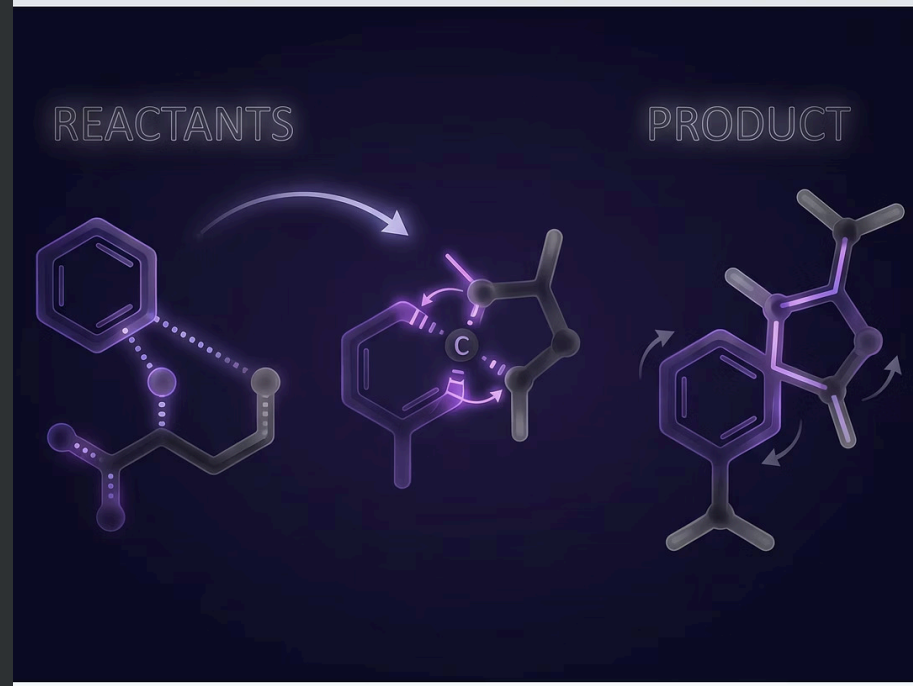
E2 Mekanizması ve Zaitsev Kuralı

Ders Sunumu

Teradigma



Konu Girişi: Maddenin Dönüşümü

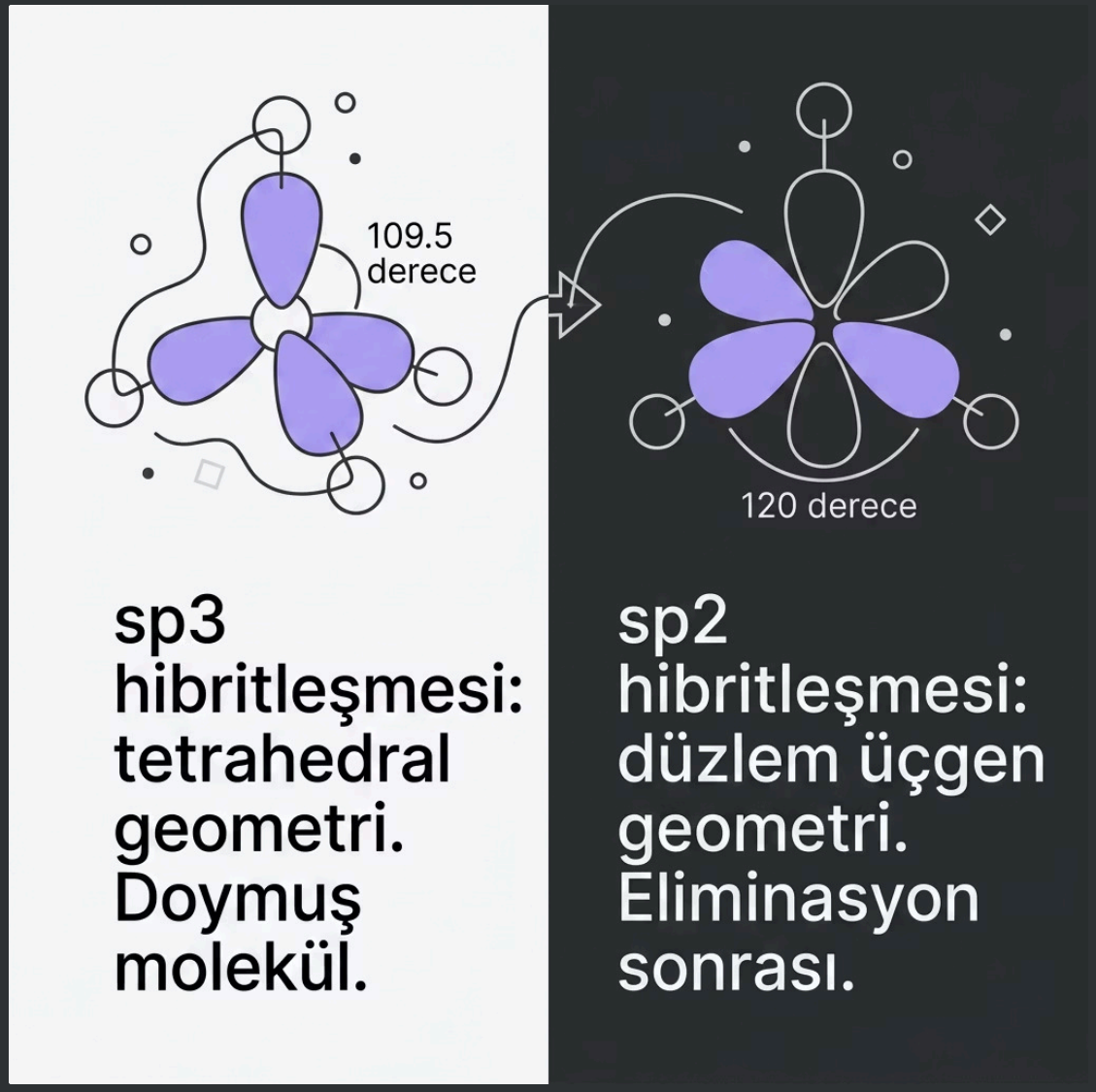
Organik kimya, karbon temelli varlık inşasının dilidir

- Doymuş moleküllerden atom gruplarının uzaklaştırılarak doymamışlık (pi bağı) kazandırılması sürecine **Eliminasyon** denir
- Bu dönüşümler, maddenin enerji vadilerinde akarken tabi olduğu evrensel yasaların hassas birer tezahürüdür

> 🔍 *Tefekkür:* Cansız, kör ve şuursuz atomların, saniyenin milyarda biri kadar kısa bir sürede, belirli bir geometriyle hareket ederek hayati fonksiyonlara sahip yeni moleküller oluşturması; maddeye hükmeden muhit bir İlim ve Kudretin apaçık bir tecellisidir.

Karbon ve Hibritleşme: Reaksiyonun Zemini

Eliminasyon reaksiyonlarının temelinde karbon atomunun hibritleşme türünün değişimi yatar



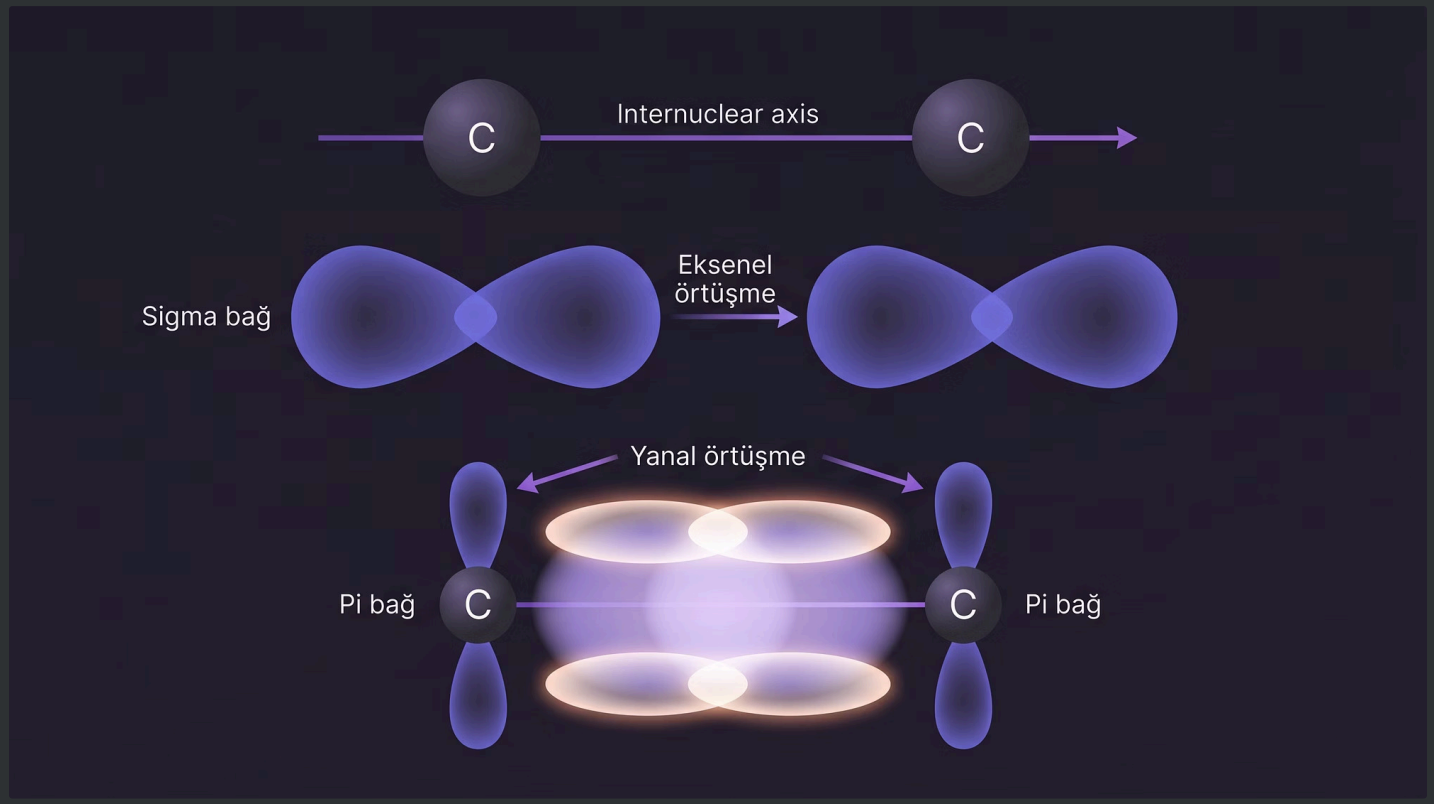
Bu geçiş, molekülün "tek katlı" yapısının "çift katlı" bir yapıya dönüştürüldüğü köklü bir mimarî değişimdir

sp^3 Hibritleşmesi
Doymuş moleküllerdeki hâl; tetrahedral geometri, bağ açısı ~109.5°

sp^2 Hibritleşmesi
Eliminasyon sonrasındaki hâl; trigonal planar geometri, bağ açısı 120°

Sigma ve Pi Bağları: Reaksiyonun Araçları

E2 mekanizmasında iki tür bağ rol oynar



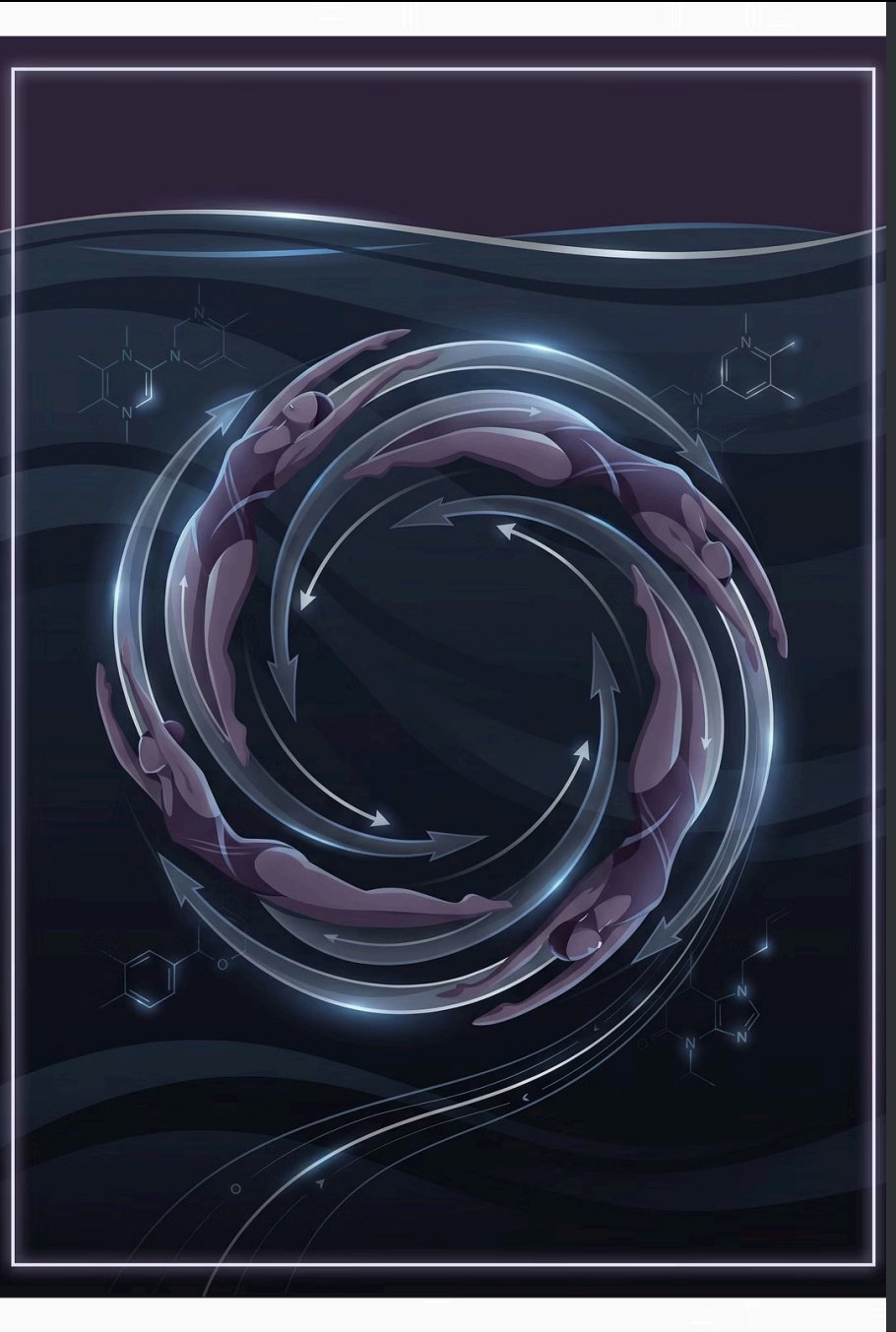
E2 reaksiyonu, iki sigma bağının (C–H ve C–Ayrılan Grup) koparılıp yerine bir pi bağının inşa edildiği süreçtir

Sigma (σ) Bağları

Atom çekirdekleri arasındaki eksen boyunca elektronların paylaşılmasıyla oluşan, molekülün ana iskeletini tutan güçlü bağlardır

Pi (π) Bağları

Hibritleşmeye katılmayan p-orbitallerinin düzlemin altında ve üstünde yan yana örtüşmesiyle oluşan, elektronce zengin ancak kırılmaya daha müsait bağlardır



E2 Mekanizması: Temel Tanım

E2 (Bimoleküler Eliminasyon), reaksiyon hızının hem substratın hem de bazın derişimine bağlı olduğu, ikinci dereceden kinetik gösteren bir süreçtir

Hız Denklemi

Hız = k × [Substrat] × [Baz]

Bimoleküler

Hız belirleyen basamakta iki molekülün de sahnede olduğunu gösterir

Konsertif Mekanizma

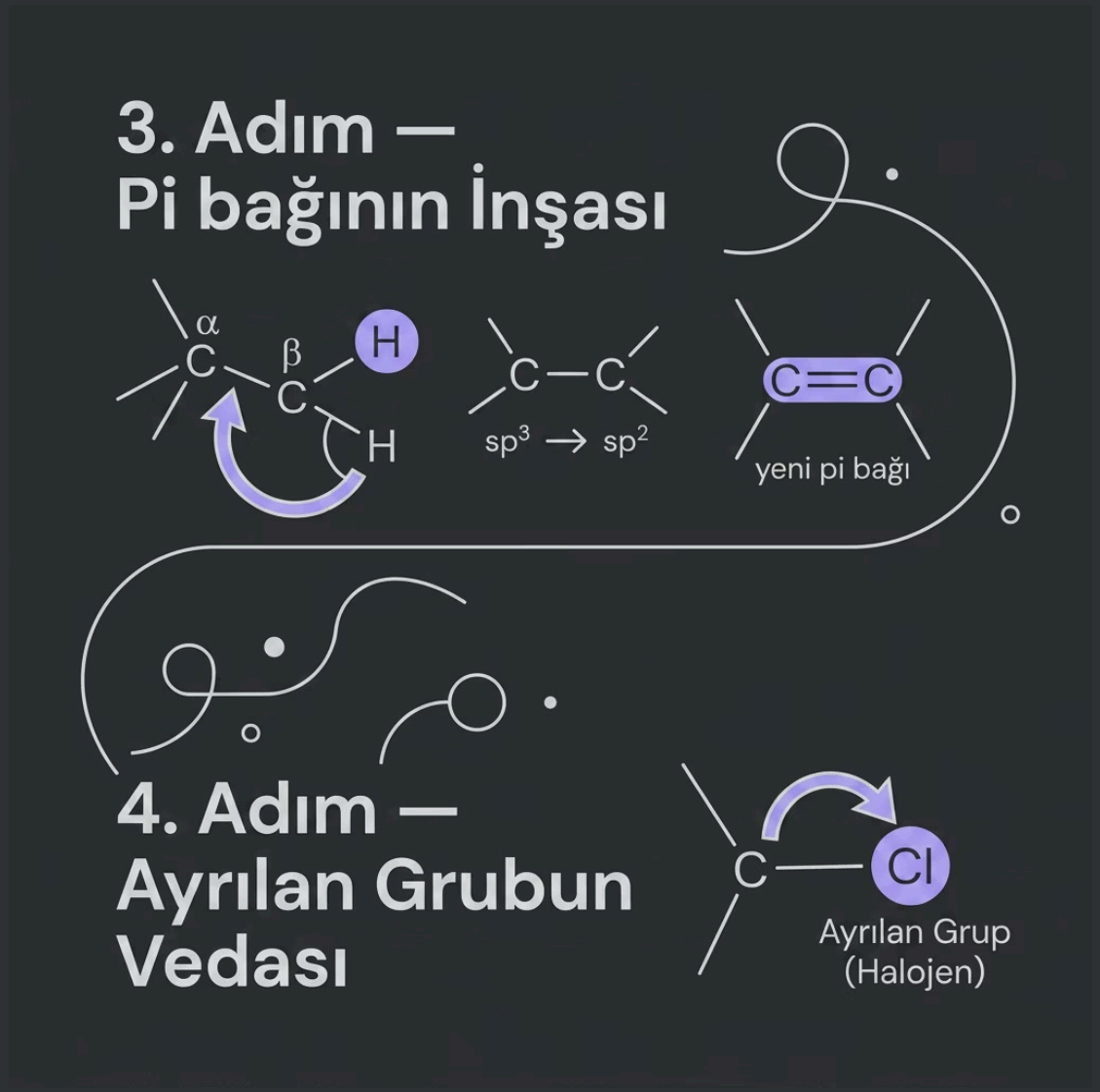
Bağların kırılması ve oluşması tek bir "an" içinde gerçekleşir; hiçbir ara ürün oluşmaz

E2 Mekanizmasının 4 Eş Zamanlı Adımı

Tüm bu adımlar tek bir "nefeste", birbirini beklemeden gerçekleşir

Bu ilk iki adım, eş zamanlı mekanizmanın başlangıç evresini oluşturur; elektronlar harekete geçmiş, sistem geri dönüşü olmayan bir yola girmiştir.

E2 Mekanizmasının 4 Eş Zamanlı Adımı (devam)

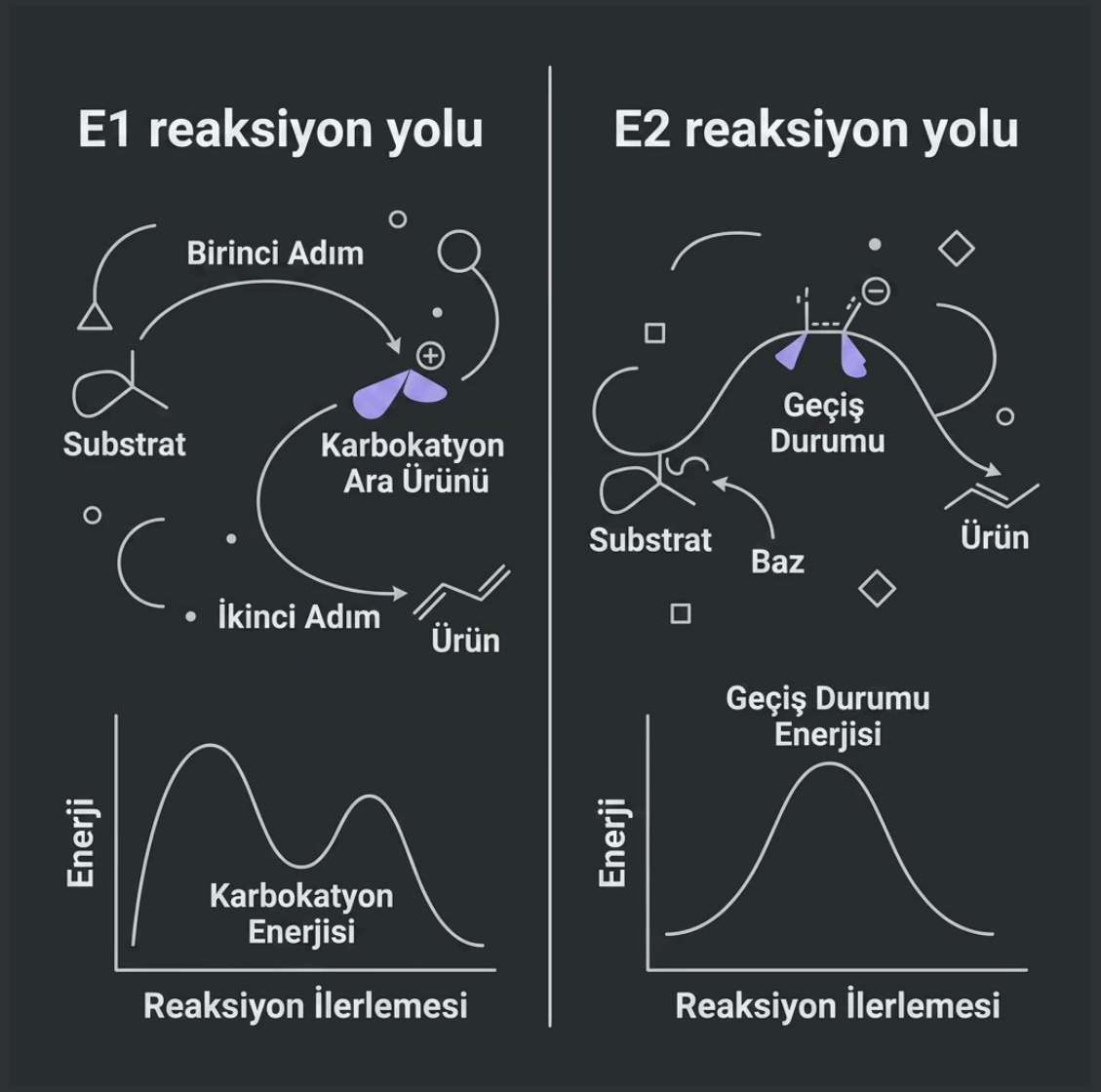


> 💡 Bu süreci olimpiyatlardaki senkronize yüzme takımına benzetebilirsiniz: tüm hareketler tek bir koreografinin parçası olarak, aynı anda ve mükemmel bir uyumla gerçekleşir.

1	2
Pi Bağının İnşası C–H bağından serbest kalan elektron yoğunluğu, α ve β karbon atomları arasına yönelerek yeni bir pi bağı örer; iskelet sp^3'ten sp^2'ye bükülür	**Ayrılan Grubun Vedası** Artan elektron yoğunluğunun itmesiyle, α-karbonundaki halojen bağ elektronlarını yanına alarak molekülden uzaklaşır

E1 ve E2: Karşılaştırmalı Bakış

Özellik	E1	E2
İşleyiş	Kademeli (stepwise)	Eş zamanlı (concerted)
Ara ürün	Karbokatyon oluşur	Yalnızca geçiş hali
Stereokimya	Düşük seçicilik	Anti-periplanar şart
Baz ihtiyacı	Zayıf baz yeterli	Güçlü baz gerekir



E2'de zamanlama hatasına yer yoktur; sistem kararsız bir durakta beklemez, doğrudan sonuca ulaşır

Anti-Periplanar Geometri: Katı Bir Zorunluluk

E2 reaksiyonu için, uzayda belirli bir geometrik şart zorunlu kılınmıştır

180°'lik Açı Zorunluluğu

Koparılacak H ile ayrılacak X grubu, C–C bağı ekseninde birbirine tam zıt yönlerde **180°'lik** bir açıyla konumlanmalıdır

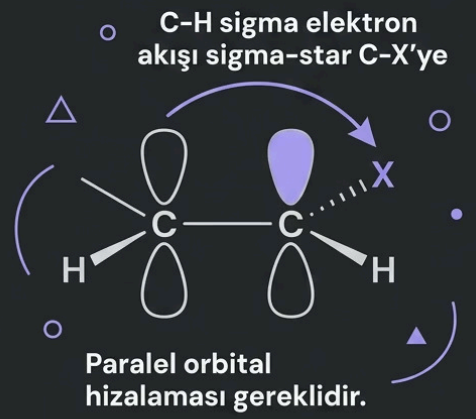
Anti-Periplanar Konformasyon

Bu özel geometriye **anti-periplanar konformasyon** adı verilir. Geometri sağlanmazsa, reaksiyon gerçekleşmez

Anti-Periplanar Geometrinin Bilimsel Temeli

Bu zorunluluğun iki bilimsel sebebi vardır

1. ORBİTAL ÖRTÜŞMESİ



Anti-periplanar konumu, C-H sigma ve sigma-star C-X orbitalerinin paralel kalmasını sağlayarak sağlayarak örtüşmeyi maksimize eder.

2. STERİK ENGELDEN KAÇIŞ

Bu konfomasyon, hacimli sübstitüentlerin birbirlerinden en uzak olduğu staggered yapıdır, sterik gerginliği azaltır.

Orbital Örtüşmesi

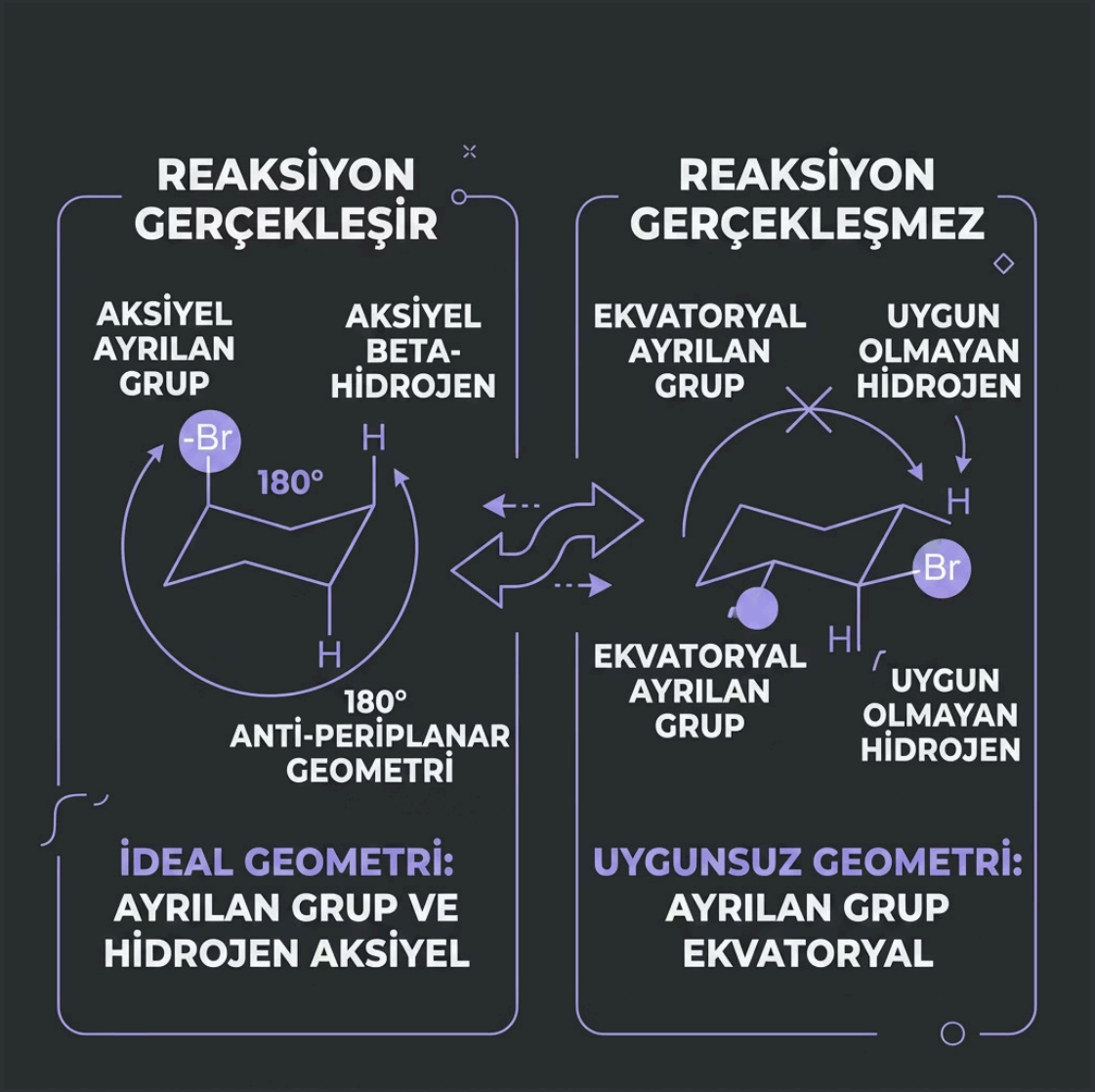
C–H bağının elektronları, C–X bağının karşıt-bağ orbitaline (σ*) verimli biçimde akabilmek için bu iki orbitalin aynı düzlemde ve paralel olması gerekir

Sterik Engelden Kaçış

Anti-periplanar konum, kalabalık grupların birbirine en uzak olduğu "şaşırtmalı" (staggered) duruştur; sterik gerilim bu sayede en aza iner

Sikloheksanda Anti-Periplanar Kural

Halkalı yapılarda geometrik zorunluluk çok daha belirgindir



> 🔍 *Tefekkür:* Madde başına buyruk hareket etmemekte; katı bir geometrik disipline tabi kılınmaktadır.

1 Aksiyel Konum Şartı

E2 reaksiyonu için hem ayrılan grup hem de komşu hidrojenin **aksiyel** (eksenel/dik) konumda olması şarttır

2 Ekvatoryal Engel

Ayrılan grup ekvatoryal (yatay) konumdaysa, ne kadar baz bulunursa bulunsun reaksiyon gerçekleşmez

3 Ring Flip Zorunluluğu

Molekülün halkası dönüp bükülerek (ring flip) doğru konuma gelmek zorundadır

Zaitsev Kuralı: Kararlılığın Pusula Olması

Ayrılan grubun komşusunda birden fazla β-karbonu ve birden fazla hidrojen varsa, hangi ürün oluşacağı bir soru işareti doğurur

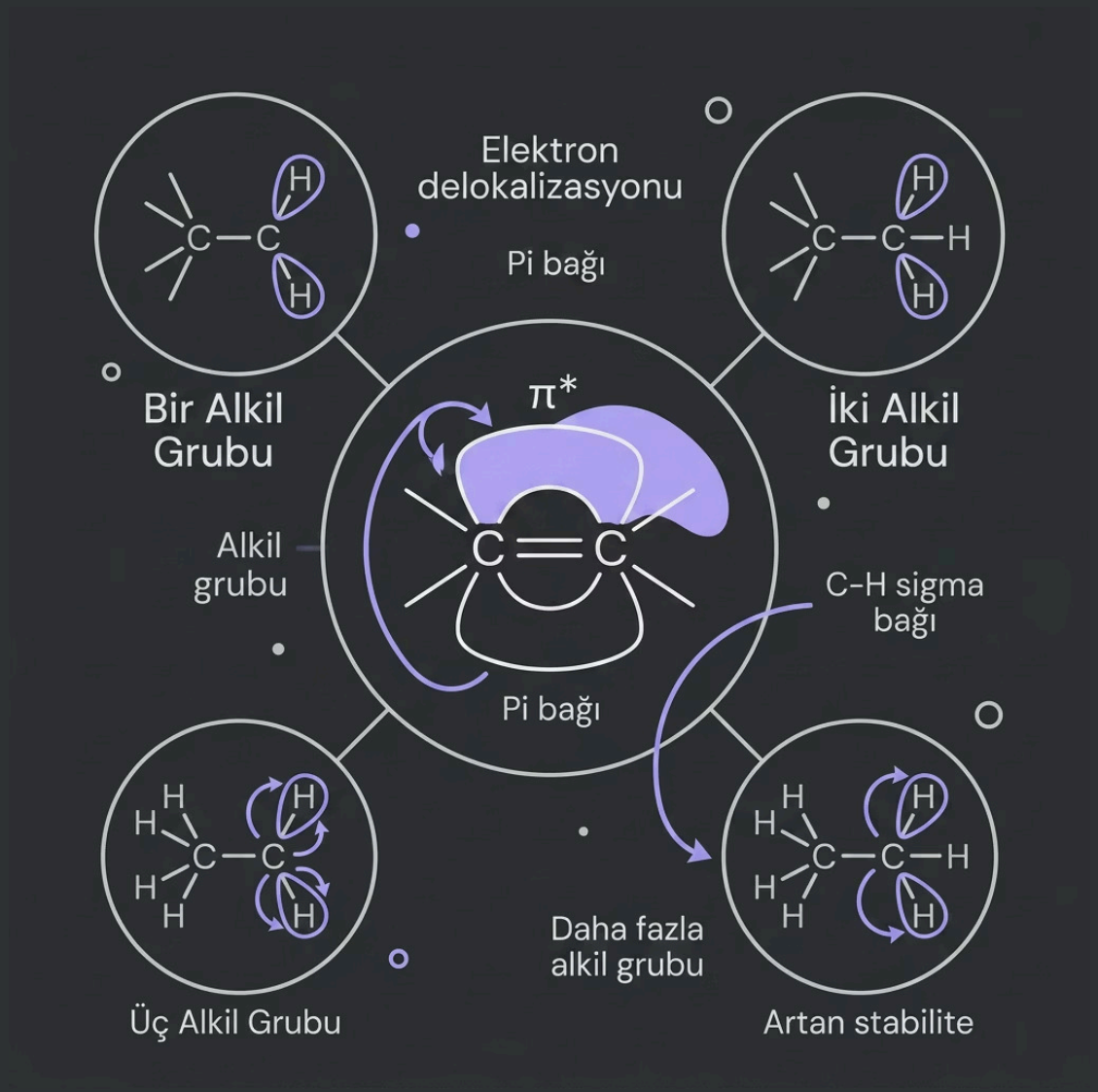
Zaitsev (1875): Çift bağın karbonlarına en fazla sayıda alkil grubunun bağlı olduğu — **en çok sübstitüye edilmiş alken** — ana ürün olarak oluşur

Alken kararlılık sıralaması:

1. **Tetrasübstitüye** — En kararlı
2. **Trisübstitüye**
3. **Disübstitüye**
4. **Monosübstitüye** — En az kararlı

Zaitsev Kuralının Fiziksel Temeli: Hiperkonjugasyon

Bu seçimin arkasında **hiperkonjugasyon** etkisi yatmaktadır



> Tıpkı bir gazın dar bir kaptan geniş bir kaba geçtiğinde basıncının düşmesi gibi, elektronlar da yayılmak üzere programlanmıştır

01

Etkileşim Başlar

Çift bağa bağlı alkil gruplarındaki C–H bağları, pi bağının boş karşıt-bağ orbitalleriyle etkileşime girer

02

Delokalizasyon

Bu etkileşim, elektron yoğunluğunu daha geniş bir alana yayar (delokalizasyon)

03

Kararlılık Artar

Yükün geniş alana yayılması → enerji düşer → kararlılık artar

Hofmann İstisnası: Kinetik Kontrol

Şartlar değiştiğinde, oluşan ürün de değişir

Hacimli Baz Etkisi

Reaksiyonda kullanılan baz çok büyük ve hacimli ise (örn. Potasyum tert-bütoksit), molekülün iç kısımlarındaki kalabalık protonlara fiziksel olarak ulaşılamaz

Hofmann Ürünü

Baz, erişebildiği en kolay protonu — molekülün uç kısmındakini — koparır. Sonuç: daha az kararlı ancak daha hızlı oluşan **Hofmann ürünü** (daha az sübstitüye alken) ana ürün olur

Zaitsev	Hofmann
Termodinamik kontrol	**Kinetik kontrol**

E2 ile SN2 Arasındaki Rekabet

Bir alkil halojenür ve güçlü baz/nükleofil bir araya geldiğinde iki yol açılır

SN2 (Sübstitüsyon)

Nükleofil karbona saldırır, halojenin yerini alır

E2 (Eliminasyon)

Baz protonu koparır, pi bağı oluşur

Galip yolu belirleyen faktörler hassas bir terazi gibidir

Reaksiyon Sonucunu Belirleyen Faktörler

Değişken	E2 Tercihi	SN2 Tercihi
Sıcaklık	Yüksek ısı	Düşük ısı
Baz tipi	Hacimli, güçlü baz	Küçük, güçlü nükleofil
Substrat	Tersiyer (3°)	Primer (1°)

→ Isı ve Entropi

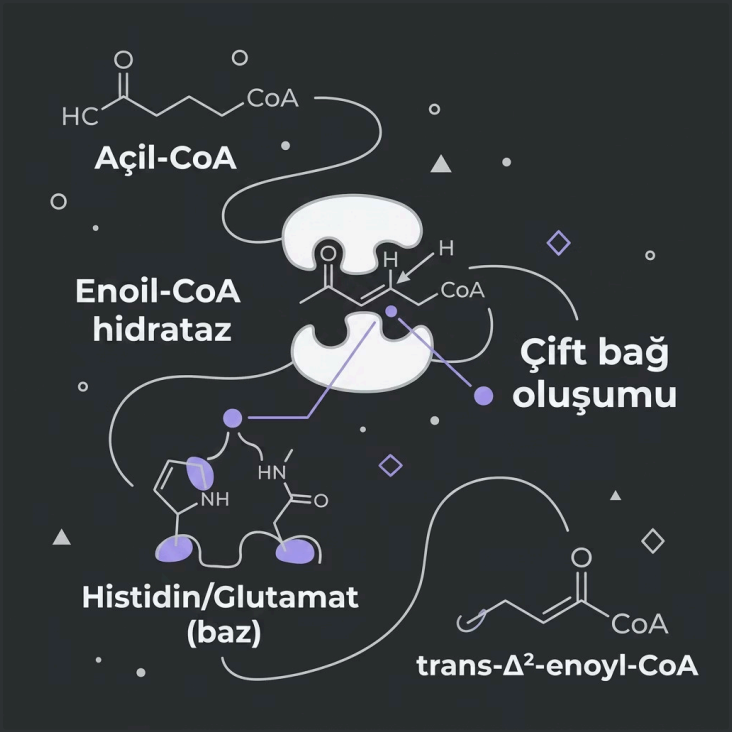
Isı, entropiyi artıran eliminasyonu destekler (tek molekülden iki molekül çıkar)

→ Tersiyer Substrat

Tersiyer substratlarda karbon etrafı kapalı olduğundan SN2 gerçekleşemez; sistem E2'ye yönlendirilir

Biyolojik Sistemlerde Eliminasyon: Yağ Asidi Metabolizması

E2 ve türevi mekanizmalar, hücrelerimizde her an işleyen biyokimyasal sistemlerde de kullanılır



01

Beta-Oksidasyon

Açil-CoA molekülünden iki hidrojenin uzaklaştırılmasıyla bir çift bağ (alken) oluşturulur

02

Enzim Katalizörü

Enoil-CoA hidrataz gibi enzimlerle, E1cB mekanizmasına benzer bir yolla gerçekleştirilir

03

Hassas Konumlandırma

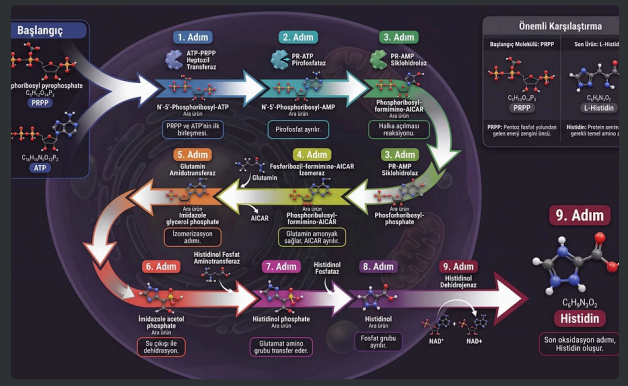
Enzim, molekülü aktif bölgesinde öylesine hassas bir pozisyonda tutar ki, reaksiyon için gereken geometri saniyenin çok küçük bir diliminde sağlanır

04

Baz Görevi

Baz görevi enzim yapısındaki bir amino aside (Histidin veya Glutamat) yüklenmiştir

Biyolojik Sistemlerde Eliminasyon: Diğer Örnekler



Histidin Biyosentezi

İmidazol gliserol fosfat dehidrataz enzimi tarafından gerçekleştirilen su ayrılması (dehidratasyon), biyolojik bir eliminasyon örneğidir; bu reaksiyon olmasa histidin üretilemez ve protein sentezi durma noktasına gelir

Feromon Sentezi

Desatüraz enzimleri, yağ asidi zincirlerine belirli noktalarda çift bağlar ekler; oluşan çift bağın yeri ve geometrisi (cis/trans), o feromonun biyolojik "anlamını" belirler — bir atomluk kayma, "çiftleşme çağrısını" anlamsız bir moleküle dönüştürebilir

Atomların İtaati: Fail Kimdir?

E2'de reaksiyona giren karbon, hidrojen ve brom; görme, düşünme, plan yapma veya geometri bilme yetisine sahip olmayan, şuursuz varlıklardır

Anlaşma Değil, İtaat

Üç olayın (proton kopuşu, pi bağı inşası, grubun ayrılması) "aynı anda" gerçekleşmesi, atomların kendi aralarında "anlaşmasıyla" açıklanamaz; çünkü atomların iradesi yoktur

Evrensel Yasalara Tabi

Atomlar, kendilerini aşan evrensel yasalara zorunlu olarak itaat etmektedirler

🔍 Bilimde "Doğa Yasaları" dediğimiz prensipler (termodinamik, kinetik, kuantum yasaları), maddenin nasıl hareket etmesi gerektiğini belirleyen görünmez bir "yazılım" gibidir. Madde, bu yazılımı yazan değil; yalnızca uygulayan donanımdır.

Anti-Periplanarite: Evrensel Nizamın Delili

180°'lik geometrik zorunluluk, evrendeki düzenin en çarpıcı delillerinden biridir

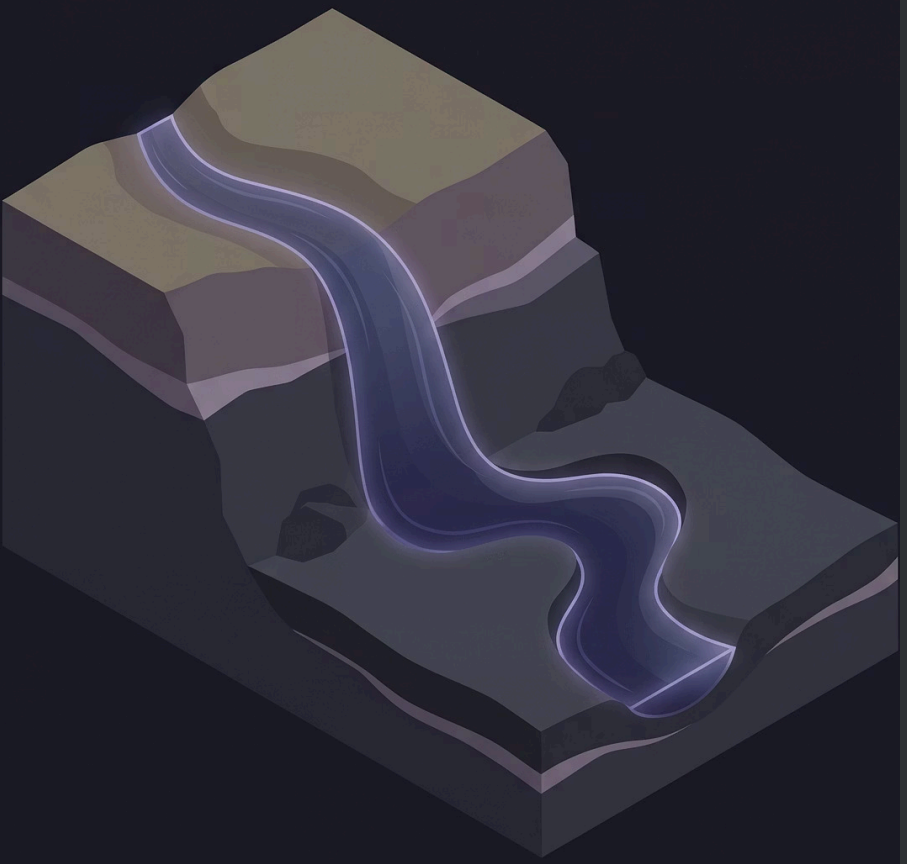
Emniyet Kilidi

Geometri sağlanmazsa reaksiyon gerçekleşmez — moleküler dünyada "yanlış ve zamansız hareketleri" engelleyen bir emniyet kilidi gibi işlev görür

Kararlılığın Korunması

Eğer atomlar rastgele her pozisyonda reaksiyona girebilseydi, DNA, proteinler ve hücre zarları gibi kararlı moleküller bütünlüğünü koruyamaz; her şey anında bozulur ve karmaşaya dönüşürdü

> 🔍 *Tefekkür:* Bu hassas filtreleme sistemi tasarlanmış değilse, evrende düzenin kendiliğinden sürmesi mümkün olabilir miydi?



Zaitsev Kuralı ve İktisat Prensibi

Zaitsev kuralı, maddenin "termodinamik kararlılık" arayışının bir ifadesidir

Enerji Minimizasyonu

Madde, enerjisini en aza indirme ve en kararlı hâle ulaşma eğiliminde olacak şekilde programlanmıştır

Yük Hafifletme Mekanizması

Hiperkonjugasyon ile elektronların yayılması ve yükün komşu bağlar tarafından paylaşılması, moleküler düzeyde bir yük hafifletme mekanizmasıdır: komşu karbon atomlarındaki bağlar, elektron açlığı çeken merkezlere destek olarak sistemin bütününü ayakta tutar

🔍 Basit bir hidrokarbon zincirinde, kuantum mekaniksel düzeyde böylesine karmaşık ve destekleyici bir etkileşimin var olması; maddenin yapısındaki nizamın derinliğini akıl sahiplerine göstermektedir.

Hammaddeden Sanata: Atomlar Harf, Mekanizma Kalem

E2 reaksiyonuna giren alkil halojenür, belki toksik ve tek başına çok anlam ifade etmeyen bir hammaddedir; ancak bu mekanizma tezgahından geçtikten sonra bambaşka özelliklere sahip bir alkene dönüşür

Atomlar Harf, Mürekkep

Atomlar (karbon, hidrojen) birer harf, birer mürekkep damlasıdır

Anlam Tertipten Doğar

Molekülün biyolojik fonksiyonu, polimerleşme yeteneği veya feromon mesajı, atomların tek tek yapısında bulunmaz; belirli bir İlim ile belirli bir düzen içinde tertip edilmesi sonucunda var edilmektedir

> 🔍 Laboratuvarda karmaşık Z-alkenlerin sentezi, atomların rastgele çarpışmalarla değil; ancak kasıtlı bir tasarım ve müdahaleyle yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülebildiğini gösterir. Doğadaki her reaksiyon da bu kasıtlı tasarımın her an işleyen birer kalemidir.

Materyalist Dil Tuzağı: Gerçek Fail Kim?

Pedagojik Mecaz Tuzağı

"Atom kararlı olmayı *seçti*", "doğa en kolay yolu *tercih etti*" gibi ifadeler pedagojik birer mecazdır — hakikat zannedilmesi büyük bir yanılgıdır

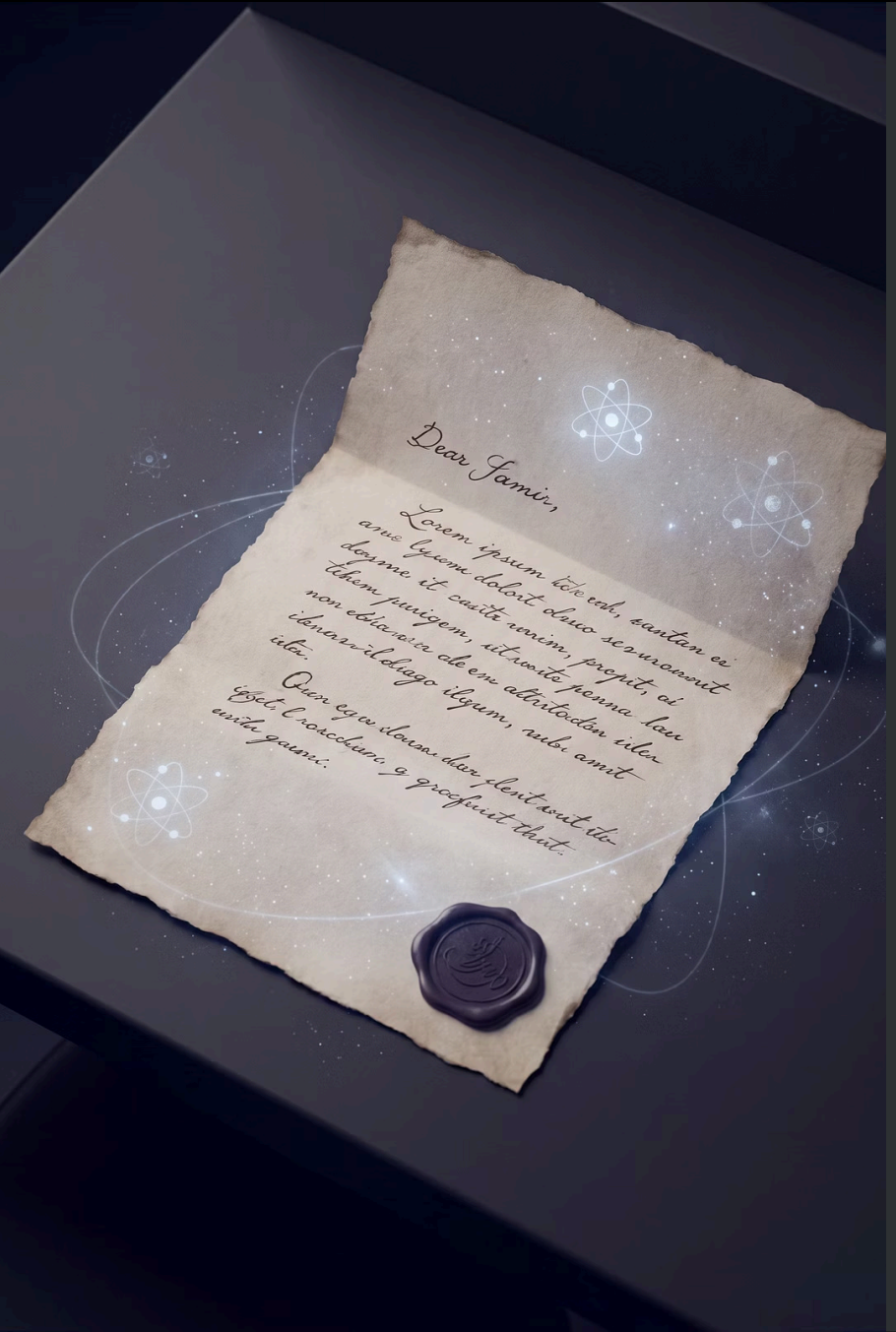
Zorunlu İtaat

Moleküller, değişen fiziksel şartların gerektirdiği yasalara **zorunlu olarak** itaat ederler; bu, "yeni bir karar vermek" değildir

Dış Alan Deneyi

Dışarıdan uygulanan elektrik alanının molekülün reaksiyon rotasını tamamen değiştirebilmesi (Stuyver ve Shaik çalışmaları), moleküllerin sözde "tercihinin" aslında dış şartlara zorunlu bir itaatten ibaret olduğunu kanıtlamaktadır

Madde, başıboş bırakılmamıştır; en küçük atomun en hızlı hareketi bile hassas geometrik, enerjetik ve zamansal yasalarla sınırlandırılmış ve bir amaca yönelik olarak sevk edilmiştir



Özet: Atom Harfleriyle Yazılmış Bir Mektup

E2 mekanizması ve Zaitsev kuralı, organik kimyanın teknik bir detayından ibaret değildir

Konsertif Mekanizma

Zamansal senkronizasyonun mühendisliği

Anti-Periplanar Geometri

Uzaysal nizamın emniyet kilidi

Zaitsev Kuralı

Termodinamik iktisat ve kararlılık prensibi

Biyolojik Eliminasyon

Aynı mekanizmanın hayatın merkezinde işletilmesi

> 🔍 Bu reaksiyonu anlamak, yalnızca bir sınav sorusunu çözmek değil; evrenin işleyişindeki muazzam senkronizasyonu ve atomların "itaat sırrını" temaşa etmektir. Görünen gerçekten (moleküler etkileşimler) arkadaki hakikate ulaşma yolculuğunda, E2 mekanizması — okuyabilenler için — atom harfleriyle yazılmış bir mektuptur.